

На правах рукописи

Марисов Михаил Александрович

Спектроскопические, фотохимические и лазерные характеристики
флюоритоподобных кристаллов, активированных ионами Ce^{3+}

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань 2010

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и магнитной радиоспектроскопии ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Семашко Вадим Владимирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, в.н.с.
Зуйков Владимир Александрович

кандидат физико-математических наук, с.н.с.
Любимов Александр Иванович

Ведущая организация: ГОУВПО «Санкт-Петербургский
государственный университет
информационных технологий, механики и
оптики»

Защита состоится «___»_____2010 г. в ____ч. ____мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.07 при ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г.Казань, ул.Кремлевская, д.18

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета

Автореферат разослан «_____»_____2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Камалова Дина Илевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Потребность в технически простых способах получения перестраиваемого по частоте лазерного излучения в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне спектра год от года возрастает. При этом для большинства приложений важно, чтобы эти способы обеспечивали возможность широкого варьирования энергетических, спектральных, временных и пространственных характеристик излучения таких лазеров.

В настоящее время для получения лазерного излучения в УФ области спектра используют либо технику нелинейного преобразования частоты лазеров других спектральных диапазонов, либо газовые лазеры, которые излучают только на фиксированных длинах волн. При этом, хотя УФ газовые лазеры и обладают высокими энергетическими характеристиками, однако пространственные характеристики генерируемого ими излучения (в первую очередь, расходимость и когерентность лазерного пучка по поперечному сечению) в совокупности с невозможностью существенной перестройки частоты излучения ограничивают сферу их использования в технологических процессах [1]. Лазерные системы, использующие технику нелинейного преобразования частоты излучения серийных перестраиваемых лазеров видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов, по энергетическим характеристикам излучения значительно уступают эксимерным лазерам, но при этом удается обеспечить лучшие пространственные характеристики лазерного излучения [2]. Однако такие излучатели оказываются громоздкими, сложными в настройке и требуют для своей эксплуатации высококвалифицированного персонала. Кроме того, технически сложным и дорогостоящим оказывается обеспечение долговременной стабильности их выходных (спектральных и энергетических) характеристик. Среди недостатков таких систем следует отметить невозможность без кардинальной перестройки всей архитектуры лазерной системы наращивать выходную мощность генерируемого излучения.

Альтернативным путем получения когерентного УФ излучения было бы создание перестраиваемых по частоте твердотельных лазерных источников, генерирующих излучение непосредственно в УФ области. Твердотельные лазерные системы УФ диапазона наряду с эксплуатационными преимуществами кристаллической активной среды совмещали бы в себе компактность, простоту технической реализации, а также возможность масштабирования энергетических, управления временными, пространственными и спектральными характеристиками генерируемого ими излучения.

Предпосылки создания твердотельных лазеров УФ диапазона были заложены Elias [3], Yang и DeLuca [4], которыми в 1977 г. было предложено использовать межконфигурационные переходы редкоземельных ионов (РЗИ) в широкозонных диэлектрических кристаллах для генерирования УФ лазерного излучения. Однако при накачке кристаллов, активированных РЗИ, в области полос 4f-5d поглощения индуцируются так называемые фотодинамические процессы (ФДП), которые оказываются причиной деградации оптических свойств кристаллов и зачастую исключают саму возможность получения на них вынужденного излучения [5].

Исследования, направленные на изучение процессов, происходящих в кристаллической активной среде под воздействием интенсивного УФ излучения накачки, а также разработка методов управления этими процессами являются на сегодняшний день одними из наиболее **актуальных** проблем одновременно нескольких областей науки: физики твердого тела, оптической и лазерной спектроскопии, физики твердотельных лазеров, кристаллофизики и кристаллохимии. Одной из сторон этой проблемы является также создание кристаллических материалов с прогнозируемыми (управляемыми) свойствами. **Актуальность** данного диссертационного исследования соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (РФ) [6], а разрабатываемые технологии попадают под класс технологий, признанных в РФ критическими [7].

Целью работы является исследование возможностей кристаллохимических методик воздействия на спектрально-кинетические, фотохимические, усилительные и лазерные характеристики активированных ионами Ce^{3+} флюоритоподобных фторидных кристаллов, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик существующих и создание новых кристаллических активных сред УФ диапазона.

В настоящей работе развиваются кристаллохимические методики управления свойствами фторидных кристаллов, активированных ионами Ce^{3+} , первоначально предложенные и апробированные в работе [8]. Исследования осуществлялись по двум направлениям. В основе первого из них лежит идея изоморфного замещения катионов матрицы-основы сходными по химическим свойствам катионами, не приводящего к изменению кристаллической структуры (синтез твердых растворов). При этом концентрация замещаемых катионов составляет 10 ат.% и более. Второе направление исследований предполагает соактивацию Ce -активированных кристаллов ионами, которые вследствие своих физико-химических свойств могут эффективно подавлять процессы образования центров окраски (ЦО) в этих кристаллах и улучшать лазерные свойства активных сред на их основе. Для данного направления исследований максимальная концентрация соактиваторных ионов ограничивается областью существования кристаллических соединений задаваемого химического состава и обычно составляет несколько атомных процентов.

В работе проведены комплексные исследования влияния химического состава фторидных кристаллов, активированных ионами Ce^{3+} , на спектрально-кинетические и лазерные характеристики активных сред на их основе. Изучены особенности протекания в этих средах индуцированных УФ излучением накачки ФДП и образования центров окраски. Особое внимание уделяется вопросам измерения концентрации активаторных ионов в кристаллических материалах, а также методам повышения изоморфной емкости кристаллов по отношению к активаторным ионам.

Поскольку среди всего многообразия кристаллических структур прослеживаются закономерности в строении их катионных подрешеток (каркасов), каркасы большинства структур можно считать производными от некоторых высокосимметричных кристаллов с большим числом элементов симметрии. Катионные каркасы кристаллов более низкой симметрии отличаются от высокосимметричных представителей лишь небольшими смещениями и трансформациями катионных многогранников. При этом расположение анионов может существенно отличаться [9]. На этом основании представители различных кристаллических структур могут быть отнесены к одной группе соединений, образованных от кристаллической структуры более высокой симметрии. Так, например, объекты, исследуемые в данной работе, являются представителями группы флюоритоподобных структур. Это собственно флюорит – CaF_2 и его производные – KY_3F_{10} и LiMeF_4 ($\text{Me} = \text{Y, Lu, Yb}$). При этом в работе прослеживается изменение спектроскопических и фотохимических характеристик кристаллов в зависимости от катионного состава матрицы.

Выявленные при исследовании флюоритоподобных структур основные закономерности влияния катионного состава на фотохимические свойства активированных кристаллов и разработанные методики улучшения их усилительных и лазерных свойств были с успехом перенесены на кристалл $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$, имеющий кристаллическую структуру, отличную от флюоритоподобной.

Основные задачи

- 1) Разработка и апробация кристаллохимической методики управления спектрально-кинетическими, фотохимическими и лазерными оптическими свойствами активированных кристаллов.
- 2) Создание новых активных сред УФ диапазона спектра.
- 3) Разработка неразрушающего метода определения концентрации активаторных ионов в кристаллах.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Применение методики, заключающейся в частичном замещении катионов кристаллической решетки другими ионами, сходными по кристаллохимическим свойствам (получение твердых растворов), либо дополнительной активации кристаллов различными ионами в количестве нескольких атомных процентов, позволило получить лазерную генерацию на кристаллических материалах, считавшихся ранее неперспективными в качестве активных сред УФ диапазона из-за наблюдаемых в них процессов образования ЦО под воздействием излучения накачки.

В результате впервые удалось создать ОКГ на основе кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($\text{KYF}:\text{Ce}, \text{Yb}$); впервые осуществить лазерную генерацию на кристалле BaY_2F_8 , активированном ионами Ce^{3+} и соактивированном ионами Lu^{3+} и Yb^{3+} .

2) На примере кристаллов LiLuF_4 , LiYF_4 и их твердых растворов $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ разработан способ неразрушающего определения концентрации активаторных ионов в кристаллических активных средах спектроскопическими методами.

3) Показано, что кристаллы твердых растворов $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ имеют более высокую изоморфную емкость по отношению к РЗИ цериевой подгруппы, чем кристаллы LiYF_4 и LiLuF_4 . Найден оптимальный катионный состав твердого раствора, при котором его изоморфная емкость по отношению к ионам Ce^{3+} и Nd^{3+} максимальна.

4) Продемонстрировано, что кристаллы твердых растворов $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$, активированные ионами Ce^{3+} , имеют преимущества по своим усилительным характеристикам по отношению к кристаллам LiYF_4 и LiLuF_4 : более высокий коэффициент усиления и более широкую. полосу усиления.

Практическая значимость работы. Описанная в работе кристаллохимическая методика улучшения фотохимических и лазерных свойств активной среды, изначально разработанная для кристаллов CaF_2 , активированных РЗИ, является универсальной для широкого круга кристаллических матриц. Это обстоятельство значительно расширяет границы

поиска новых кристаллических активных сред для лазеров УФ диапазона спектра. Кроме того, кристаллохимическая методика позволяет улучшить лазерные характеристики уже известных УФ активных сред.

Также важным практически применимым аспектом данной работы является повышение изоморфной емкости кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита. Установлено, что коэффициент распределения редкоземельных ионов цериевой подгруппы в твердых растворах $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0.6-0.8$) выше, чем в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 . Последнее обстоятельство обуславливает также более высокую фотохимическую устойчивость твердых растворов $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ по отношению к интенсивному УФ излучению накачки, чем кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 предположительно вследствие меньшего числа дефектов кристаллической структуры, образующихся в результате активации.

На защиту выносятся следующие положения:

- Соактивация кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ ($x=0..1$) и $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$ ионами Yb^{3+} и Lu^{3+} подавляет процессы образования в них центров окраски.
- Твердые растворы $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ ($x=0.6-0.8$) обладают более широким диапазоном усиления и перестройки частоты лазерной генерации по сравнению с известной УФ активной средой на кристалле $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$.
- Твердые растворы $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ ($x=0.6-0.8$) имеют бóльшую изоморфную емкость по отношению к ионам цериевой подгруппы, чем кристаллы LiYF_4 и LiLuF_4 .
- Кристаллы $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ и $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ являются новыми активными средами УФ диапазона.

Апробация работы

Основные результаты работы опубликованы в 7 статьях в научных журналах и сборниках (5 из них имеются в перечне ВАК) и апробированы на 8 международных и региональных конференциях: International Reading on

Quantum Opt.(IRQO'03) St. Petersburg, 2004; VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века», Казань, 2006г; XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare-earth and transition metal ions, Ekaterinburg-Zarechnyi, 2004; 6 Международная конференция по f-элементам, 4-9 сентября 2006, Wrocław, Poland; VIII и X международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Казань, 2004, 2006; International Conference on Lasers, Applications, and Technologies St. Petersburg, 2005; 6 международная конференция молодых ученых и специалистов “Оптика-2009”. Санкт-Петербург, 2009г.

Список авторских публикаций представлен в конце настоящей диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 57 рисунков, 2 таблицы и список литературы из 103 наименований, состоит из введения, четырех глав и заключения.

Во введении обосновывается актуальность работы, приводится общее описание работы и формулируются положения, выносимые на защиту.

В первой главе обсуждаются основные предпосылки создания УФ активных сред на основе межконфигурационных переходов трехвалентных редкоземельных ионов в широкозонных диэлектрических кристаллах. Обосновывается выбор фторидных кристаллов в качестве наиболее перспективных кристаллических матриц и приводятся аргументы, из которых следует, что наиболее подходящими активаторами для этой цели являются ионы Ce^{3+} .

Во второй части главы 1 рассматриваются основные препятствия на пути создания твердотельных активных сред УФ диапазона – поглощение из возбужденных состояний примесных ионов и образование центров окраски. Показано, что данные эффекты должны рассматриваться в качестве проявлений так называемых фотодинамических процессов, индуцированных в

активированных кристаллах интенсивным УФ излучением накачки. Приводится обобщенная модель этих процессов, объясняющая образование центров окраски как электронного, так и дырочного типов. Обсуждаются различные пути управления ходом этих ФДП.

В частности, показано, что наиболее эффективным методом такого управления является применение кристаллохимических методик, заключающихся в оптимизации катионного состава кристаллической матрицы.

Во второй главе приводится описание экспериментальной техники и особенностей методик проведения исследований.

В первой части главы 2 описывается методика выращивания кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера, при помощи которой выращивались все образцы, исследованные в настоящей работе. Приводится подробное описание ростовой установки и подготовки шихты для выращивания кристаллов. Обсуждаются особенности методики выращивания концентрационной серии кристаллов и изготовления образцов для последующего сравнения их характеристик. В частности, приводится описание конструкции многокамерного тигля, позволяющего за один ростовой эксперимент получать несколько образцов, выращенных в одинаковых условиях.

Вторая часть главы 2 посвящена описанию методики проведения спектроскопических и лазерно-спектроскопических экспериментов. Приводится описание установок для регистрации спектров поглощения, спектров люминесценции и кинетики люминесценции. Подробно обсуждаются две методики проведения pump-probe экспериментов, отличающихся использованием различных источников излучения в канале зондирования. Так, для регистрации спектров поглощения долгоживущих центров окраски и сопутствующих спектроскопических эффектов вне полос люминесценции примесных ионов предлагается использовать источник сплошного спектра на основе водородной и галогеновой ламп непрерывного действия. Для исследования спектров усиления либо наведенного излучением накачки

поглощения в области полос люминесценции активаторных ионов предлагается использовать перестраиваемый по частоте импульсный лазер.

Третья глава посвящена результатам исследований церий-активированных флюоритоподобных кристаллов, к которым относятся кристаллы CaF_2 , KY_3F_{10} и $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$.

В начале главы обосновывается выбор кристалла CaF_2 , активированного ионами Ce^{3+} , в качестве модельного объекта, на котором отрабатывалась элементы кристаллохимической методики подавления процессов образования центров окраски под действием УФ излучения. Приводятся результаты лазерно-спектроскопических экспериментов, проведенных на образцах кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Показано, что соактивация кристаллов флюорита трехвалентными ионами Yb^{3+} приводит к существенному снижению коэффициента поглощения центров окраски, индуцируемых УФ излучением, что свидетельствует об уменьшении их числа, и повышению фотохимической устойчивости данных кристаллов.

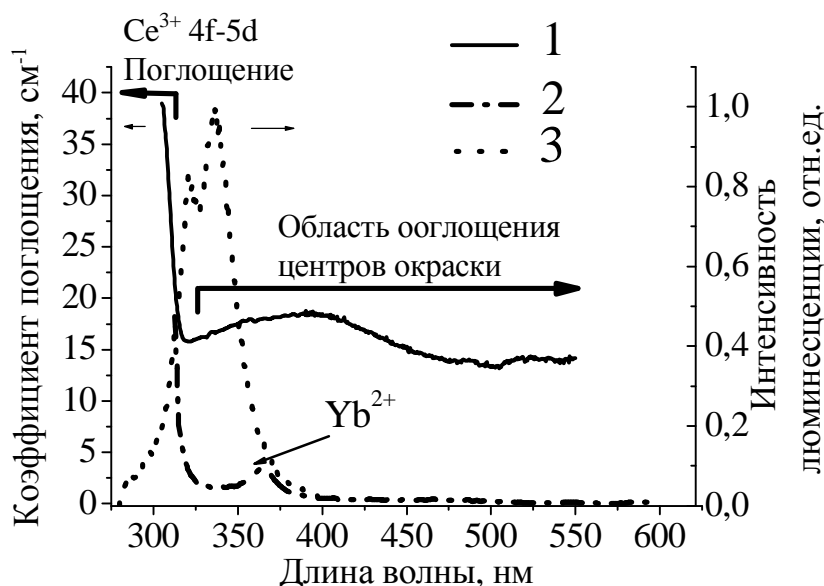


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (3) кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ce}(0,5 \text{ ат.}\%)$ – 1 и $\text{CaF}_2:\text{Ce}(0,5 \text{ ат.}\%), \text{Yb}(1 \text{ ат.}\%)$ – 2 после экспозиции излучением 4-й гармоники лазера YAG:Nd ($\lambda = 266 \text{ нм}$). $T=300 \text{ К}$.

На рис. 1 приведены спектры поглощения и люминесценции кристаллов CaF_2 , активированных только Ce^{3+} , и кристаллов, содержащих наряду с ионами

активатора ионы Yb^{3+} , из которого становится очевидной эффективность кристаллохимической методики подавления образования центров окраски.

Кроме того, исследования кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ позволили обосновать существующую модель ФДП в активированных кристаллах в условиях интенсивного УФ возбуждения и роль ионов Yb^{3+} в части управления ходом этих процессов, что, в свою очередь, приводит к подавлению эффекта образования центров окраски.

Далее приводятся результаты исследований эффективности кристаллохимической методики по улучшению фотохимической устойчивости кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$. Приводится описание кристаллической структуры и оптических свойств кристалла KY_3F_{10} , активированного ионами Ce^{3+} . Показано, что соактивация этого кристалла ионами Yb^{3+} приводит к улучшению его фотохимической устойчивости, что позволило в итоге впервые осуществить на этом кристалле УФ лазерную генерацию на 5d-4f переходах ионов Ce^{3+} . Проведены оценки коэффициента усиления кристаллов $\text{KYF}:\text{Ce}+\text{Yb}$ в зависимости от содержания ионов Yb^{3+} в образцах.

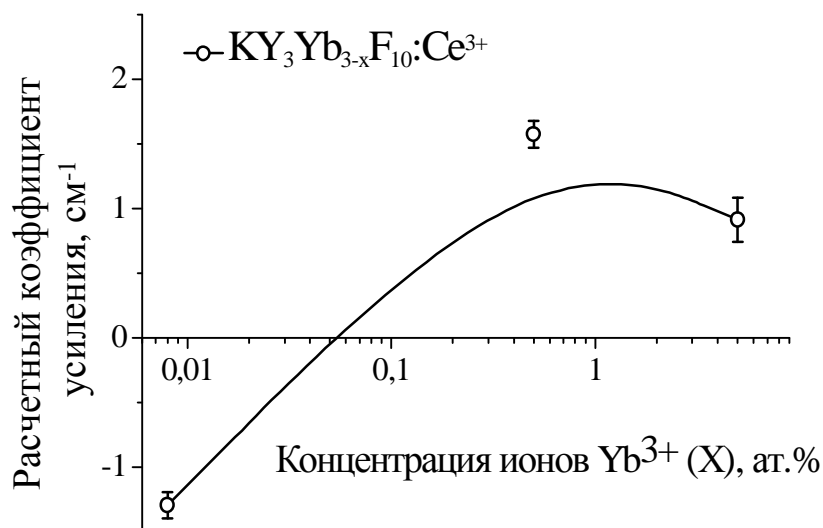


Рис. 2. Зависимость рассчитанного коэффициента усиления кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ в области 5d-4f люминесценции ионов церия от концентрации ионов Yb^{3+} . Длина волны, для которой осуществлялся данный расчет, составляет 346 нм. Температура образца 300 К.

Результаты оценок представлены на рис. 2, из которого видно, что оптимальная концентрация ионов соактиватора в данном кристалле для достижения максимального коэффициента усиления составляет 0.3-1.5 ат. %.

В результате настоящих исследований впервые удалось получить лазерную генерацию на кристалле KY_3F_{10} , активированном ионами Ce^{3+} и соактивированном ионами Yb^{3+} [8].

Большая часть главы 3 посвящена исследованию кристаллов двойных фторидов с общей формулой $LiMeF_4$, где $Me = Y, Lu$. Приводится описание кристаллической структуры этого соединения и спектрально-кинетических свойств кристаллов $LiYF_4$ и $LiLuF_4$, активированных ионами Ce^{3+} . Далее на примере этого семейства кристаллов рассматриваются две различные реализации кристаллохимической методики: существенное изменение катионного состава кристаллической матрицы без изменения ее структуры (приготовление смешанных кристаллов) и соактивация кристаллов ионами-ингибиторами процессов соляризации. Приводятся результаты исследований твердых растворов (смешанных кристаллов) $LiLu_xY_{1-x}F_4$, где значение x изменялось от 0 до 1. Обсуждаются результаты исследования кристаллической структуры твердых растворов, из которых следует, что структура кристалла сохраняется на протяжении всего ряда твердых растворов, а изменения претерпевают лишь значения постоянных кристаллической решетки в пределах, соответствующих крайним точкам ряда - кристаллам $LiLuF_4$ и $LiYF_4$. Было также установлено, что изоморфная емкость кристаллов по отношению к РЗИ цериевой подгруппы (ионам Ce^{3+} и Nd^{3+}) в ряду $LiLu_xY_{1-x}F_4$ ($x=0..1$) меняется не монотонно (рис. 3). Установлено, что наблюдается максимум коэффициента распределения ионов Ce^{3+} и Nd^{3+} в этих кристаллах при значениях “ x ”, лежащих в диапазоне 0,6-0,8.

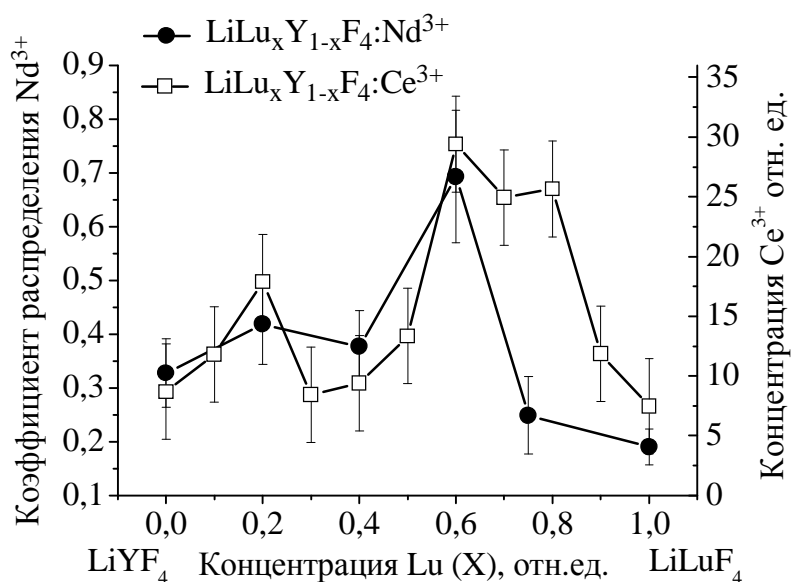


Рис. 3. Коэффициент распределения ионов Nd^{3+} и относительная концентрация ионов Ce^{3+} в сериях кристаллов твердых растворов $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ в зависимости от состава (x) твердого раствора.

В конце главы 3 приводятся результаты исследования оптических свойств кристаллов твердых растворов, активированных ионами Ce^{3+} , а также кристаллов LiLuF_4 , активированных ионами Ce^{3+} и соактивированных ионами Yb^{3+} , в условиях накачки интенсивным УФ излучением. Показано, что кристаллы твердых растворов имеют более широкие диапазоны усиления и соответственно более широкие контуры усиления по сравнению с исходными кристаллами LiLuF_4 и LiYF_4 .

По результатам исследований, полученных в этой главе, делаются выводы об эффективности использования кристаллохимического метода для улучшения фотохимических свойств флюоритоподобных Ce -активированных кристаллов и обсуждается возможность расширения его применения к соединениям других кристаллических структур.

Глава 4 посвящена описанию результатов применения кристаллохимической методики к кристаллу $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$, ранее считавшемуся неперспективным в качестве активной среды для лазеров УФ диапазона спектра из-за процессов образования центров окраски [10]. Приводится описание кристаллической структуры этого соединения и особенностей его активации

ионами РЗИ. Особое внимание уделяется сравнительным исследованиям фотохимической устойчивости кристаллов $\text{BY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{BY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ по отношению к УФ излучению накачки. Показано, что в результате применения разрабатываемой в рамках настоящего исследования кристаллохимической методики в кристалле $\text{BY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ коэффициент поглощения центров окраски в области 5d-4f люминесценции ионов Ce^{3+} примерно в 3 раза ниже, чем в кристалле $\text{BY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$, что позволило впервые осуществить УФ лазерную генерацию на этом материале.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Выводы

1. Впервые показана применимость и эффективность кристаллохимического способа повышения фотохимической устойчивости к кристаллам, принадлежащим ряду флюоритоподобных структур $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ ($x=0..1$) и к кристаллу $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$. Данный способ рассмотрен в двух вариантах: а) в существенном изменении катионного состава матрицы (приготовление смешанных кристаллов) и б) в соактивации кристаллов катионами в количестве нескольких атомных процентов. В результате апробации способа определен оптимальный катионный состав кристалла и оценена оптимальная концентрация ионов соактиватора, при которой наблюдается значительное улучшение оптических и лазерных свойств кристаллических активных сред, а тушение люминесценции Ce^{3+} , вызванное передачей энергии возбуждения на ион соактиватора, остается несущественным.
2. Разработаны методики выращивания смешанных кристаллов состава $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0..1$) и кристаллов BaY_2F_8 , активированных редкоземельными ионами. Выращены серии образцов состава CaF_2 , KY_3F_{10} и $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0..1$), активированные ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} и кристаллов $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$, соактивированных ионами Lu^{3+} и Yb^{3+} .

3. Проведены комплексные спектроскопические, кинетические и лазерно-спектроскопические исследования выращенных образцов кристаллов. Выявлены основные закономерности влияния катионного состава кристаллических матриц, активированных РЗИ, на их фотохимические характеристики.
4. Для кристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0 \dots 1$), соактивированных ионами Yb^{3+} , и $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}^{3+}$, соактивированных ионами Lu^{3+} и Yb^{3+} , впервые проведены успешные эксперименты по возбуждению лазерной генерации.
5. Установлено, что переход от кристаллов $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ к смешанным кристаллам $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0 \dots 1$) обеспечивает улучшение фотохимической устойчивости в условиях интенсивной УФ накачки, возрастание величины коэффициента усиления и диапазона перестройки лазера на ее основе.
6. Впервые показано, что при $x=0.6-0.8$ в твердых растворах $\text{LiLu}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ резко (в 3-5 раз по сравнению с кристаллами LiYF_4 и LiLuF_4) возрастает коэффициент распределения для примесных ионов цериевой подгруппы редкоземельных элементов.

Список цитируемых работ

1. Бруннер В. Справочник по лазерной технике [текст] / В. Бруннер; пер. с нем. В.Н. Белоусова; – М.: Энергоатомиздат, 1991. –544с.
2. Sennaroglu A. Solid-state lasers and applications [text] / A. Sennaroglu; –Boca Raton, USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. –529p.
3. Elias, L.R. Excitation of UV fluorescence in LaF_3 doped with trivalent cerium and praseodymium [text] / L.R.Elias, W.S.Heaps, W.M.Yen // Phys.Rev.B. – 1973. - V.8, N11. - P.4989-4995.
4. Yang, K.H. UV fluorescence of cerium-doped lutetium and lanthanum trifluorides, potential tunable coherent sources from 2760 to 3220 Å [text] / K.H.Yang, J.A.DeLuca // Appl.Phys.Lett. – 1977. - V.31, N9. - P.594-596.
5. Семашко В. В. Проблемы поиска новых твердотельных активных сред ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов спектра:

роль фотодинамических процессов [текст] / В.В. Семашко // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 5. – С.1450–1454.

6. Приоритетные направления развития науки, технологий и техники Российской Федерации (Утв. Президентом РФ 21 мая 2006 г., Пр-843.) [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.extech.ru/s_e/min_s/prior/razv_sci.php, <http://www.sci-innov.ru/docs/97/>, свободный.
7. Критические технологии Российской Федерации (Распоряжение Правительства РФ от 25 августа 2008 г.) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.rfbr.ru/pics/28896ref/file.pdf>, свободный.
8. Semashko, V.V. Anti-solarant co-doping of Ce-activated tunable UV laser materials. [text] / V. V. Semashko, B. M. Galyautdinov, M. A. Dubinskii, R. Yu. Abdulsabirov, A. K. Naumov, S. L. Korableva. / Proc. of the International Conference on LASERS 2000 (Albuquerque, NM, Dec. 4 -8, 2000) - McLean, VA, STS Press. – 2001. - P. 668 - 674.
9. Борисов С. В., Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов [текст] / С. В. Борисов, Подберезская Н. В.; –Новосибирск.: Наука, 1984. – 64 с.
10. Каминский, А.А. Усиление УФ излучения на межконфигурационном переходе $5d-4f$ иона Ce^{3+} в BaY_2F_8 [текст] / А.А.Каминский, С.А.Кочубей, К.Н.Наумочкин, Е.В.Пестряков, В.И.Трунов, Т.В.Уварова // Квант. электрон. – 1989. - Т.16, N3. - С.513-516.

Список опубликованных по теме диссертации работ

- 1 Nizamutdinov, A.S. Photodynamic processes in $Ce+Yb:CaF_2$ crystals investigation [text] / A.S.Nizamutdinov, V.V.Semashko, A. K. Naumov, R.Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, M.A.Marisov // Proc. SPIE Proc.of Int. Reading on Quantum Opt.(IRQO'03) – 2004. - V.5402. - P.412-420.
- 2 Низамутдинов, А.С. Исследование фотодинамических процессов в кристаллах CaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} [текст] /

- А.С.Низамутдинов, В.В.Семашко, А.К.Наумов, Р.Ю.Абдулсабиров, С.Л.Кораблева, М.А.Марисов // ФТТ. – 2005. – Т.47, N8. – С.1403-1405.
- 3 Низамутдинов, А.С., Фотодинамические процессы в кристаллах CaF_2 , активированных ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} [текст] / А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко, А.К. Наумов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, М.А. Марисов // Тезисы докладов VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века». – 2006. – С.73.
 - 4 Semashko, V.V. Photodynamic processes in CaF_2 crystals double-doped by Ce^{3+} and Yb^{3+} ions [text] / V.V.Semashko A.K.Naumov, R.Yu.Abdulsabirov, S.L.Korableva, A.S.Nizamutdinov, M.A.Marisov // Abstracts and Program of XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare-earth and transition metal ions. (Ekaterinburg-Zarechnyi, Russia, Sep. 22-25, 2004). – P.116.
 - 5 Nizamutdinov, A.S. Optical and gain properties of series of crystals $\text{LiF}-\text{YF}_3-\text{LuF}_3$ doped with Ce^{3+} and Yb^{3+} ions [text] / A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, R.Yu. Abdulsabirov, A.N. Polivin, M.A. Marisov // J. of Lum. – 2007. – V.127, N1. – P.71-75.
 - 6 Nizamutdinov, A.S. “Impact of host cation nature on laser-related properties of $\text{Ce}:\text{LiMeF}_4$ (Me=Y and Lu) UV active media” [text] / A.Nizamutdinov M. Marisov, V. Semashko, A. Naumov, R. Abdulsabirov, S. Korableva and L. Nurtdinova // Тезисы 6 Международной конференции по f-элементам. (Wrocław, Poland 4-9 Сентября 2006), В – P.312.
 - 7 Abdulsabirov, R.Yu. Laser-related spectroscopy of $\text{KY}_{3-x}\text{Yb}_x\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ crystals [text] / R.Yu.Abdulsabirov, S.L.Korableva, M.A.Marisov, A.K.Naumov, A.S.Nizamutdinov, V.V.Semashko // Proc. SPIE International Conference on Lasers, Applications, and Technologies 2005: Advanced Lasers and Systems / G.Huber, V.Y.Panchenko, I.A. Scherbakov, eds. – 2006. – V.6054. – P.172-179.

- 8 Абдулсабиров, Р.Ю. Метод получения серии из нескольких активированных фторидных кристаллов за один цикл выращивания [текст] / Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, А.К. Наумов, В.В. Семашко, М.А. Марисов, Е.Ю. Гордеев // Тезисы докладов VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века», – 2006. – с.9.
- 9 Semashko, V.V. $5d4f^{n-1} \rightarrow 4f^n$ Interconfigurational transition kinetic properties Ce^{3+} doped $LiMeF_4$ (Me = Y, Lu, Yb) crystals [text] / V.V.Semashko, A.K.Naumov, R.Yu.Abdulsabirov, S.L.Korableva, A.S.Nizamutdinov, M.A.Marisov // Abstracts and Program of XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare-earth and transition metal ions, (Ekaterinburg-Zarechnyi, Russia, Sep. 22-25, 2004), – P.112
- 10 Попов, П.А. Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах $MF-RF_3$, где $M=Li, Na, K, R=PЗЭ$ [текст] / П.П. Федоров, В.В. Семашко, С.Л. Кораблева, М.А. Марисов, Е.Ю. Гордеев, В.М. Рейтеров, В.В. Осико // Докл.Акад.Наук. –2009. – Т.426, №1. – С. 32-35.
- 11 Низамутдинов, А.С. О коэффициенте распределения ионов Ce^{3+} в кристаллах твердых растворов $LiF-LuF_3-YF_3$ [текст] / А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко, А.К. Наумов, В.Н. Ефимов, С.Л. Кораблева, М.А. Марисов // Письма в ЖЭТФ. –2010. –Т.91, Вып.1 – С. 23-25.
- 12 Марисов, М.А. Измерение абсолютной концентрации ионов Nd^{3+} в твердых растворах $LiF-YF_3-LuF_3$ [текст] / М.А. Марисов, В.В. Семашко, С.Л. Кораблева, Н.Г. Ивойлов, О.А. Митяшкин, В.Н. Ефимов, А.К. Наумов, Е.Ю. Корякина // Труды шестой международной конференции молодых ученых и специалистов “Оптика-2009”. (Санкт-Петербург, 19-23 октября 2009). / Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. 440 с., ил. С. 104-106.
- 13 Марисов, М.А. Спектрально-кинетические характеристики ионов Ce^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита. [текст] / М.А.Марисов, А.С.Низамутдинов, В.В.Семашко, А.К.Наумов,

- Р.Ю.Абдулсабиров, С.Л.Кораблева. // ФТТ – 2005. – Т.47, N8. – С.1406-1408.
- 14 Марисов, М.А. Выращивание кристаллов фторидов со структурой шеелита и исследование их спектрально-киннетических характеристик [текст] / М.А. Марисов, А.С. Низамутдинов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, В.В. Семашко // Сборник статей X международной молодежной научной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», (Казань, 23-26 октября 2006), –Вып. X, –С. 201-204.
- 15 Nizamutdinov, A.S. Dynamical processes in $\text{Ce}^{3+}:\text{LiLu}_{1-x}\text{Me}_x\text{F}_4$ (Me = Y, Yb) solid solutions [text] / A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.N.Polivin, A.K. Naumov, S.L. Korableva, R.Yu. Abdulsabirov, M.A. Marisov, L.A. Nurtdinova // In book of abs. Int.Conf. DPC'07, 17-22 Julne 2007, Segovia, Spane, MO-P1-16.
- 16 Пат. 2369670 Российская Федерация, МПК СЗОВ 29/12 СЗОВ 11/02 Н01S 3/16 Лазерное вещество [Текст] /Семашко В. В., Низамутдинов А. С., Наумов А. К., Кораблева С. Л., Ефимов В. Н., Марисов М. А.; заявители и патентообладатели: Семашко В. В., Низамутдинов А. С., Наумов А. К., Кораблева С. Л., Ефимов В. Н., Марисов М. А. - № 2008113420/15; заявл. 31.03.2008 ; опубл. 10.10.09, Бюл. №28. - 6 с. : ил.